

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-258469

(43)公開日 平成7年(1995)10月9日

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F 1	技術表示箇所
C08L 9/00	LAY			
B60C 1/00		A 7615-3D		
11/00		7634-3D		
C08K 3/04	KCT			
3/36	KCX			

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全9頁)

(21)出願番号	特願平6-56359	(71)出願人	000005278 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
(22)出願日	平成6年(1994)3月25日	(72)発明者	山内 功治 東京都小平市小川東町3-3-5-507
		(72)発明者	岡村 信之 東京都小平市小川東町3-5-8-406
		(72)発明者	山口 宏二郎 東京都昭島市武蔵野2-9-30-203
		(72)発明者	篠原 一哲 東京都小平市小川東町3-5-11-30 3
		(74)代理人	弁理士 中島 淳 (外2名)

(54)【発明の名称】空気入りタイヤ

(57)【要約】

【目的】発熱耐久性及び耐摩耗性を損なうことなく、冰雪性能及び耐ウェットスキッド性能に優れた空気入りタイヤを提供する。

【構成】発泡ゴム層を設けた空気入りタイヤであって、この発泡層が1~120μmの独立気泡と1~100%の発泡率を有し、かつ発泡層の固相ゴム部が天然ゴム70重量部/シスター1,4-ポリブタジエンゴム30重量部のようなジエン系ゴムとシリカ40重量部とカーボンブラック25重量部等からなるゴム組成物を有する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 タイヤトレッドの少なくとも路面と実質接する面に、独立気泡を含有する発泡ゴム層を設けた空気入りタイヤであって、

該発泡ゴム層が $1 \sim 120 \mu\text{m}$ の平均気泡径の独立気泡と $1 \sim 100\%$ の発泡率を有し、かつ、発泡ゴム層の固相ゴム部が少なくともジエン系ゴムとシリカの両者を配合してなるゴム組成物を有し、該シリカの配合量がジエン系ゴム 100 重量部に対して、10 ~ 80 重量部であることを特徴とする空気入りタイヤ。

【請求項 2】 前記発泡ゴム層が $1 \sim 120 \mu\text{m}$ の平均平均気泡径の独立気泡と $2 \sim 50\%$ の発泡率を有することを特徴とする請求項 1 記載の空気入りタイヤ。

【請求項 3】 前記ジエン系ゴムがジエン系ゴム 100 重量部中に、30 重量部以上のシス-1, 4-ポリブタジエンを含むことを特徴とする請求項 1 記載の空気入りタイヤ。

【請求項 4】 前記ジエン系ゴムがジエン系ゴム 100 重量部中の少なくとも 30 重量部のシス-1, 4-ポリブタジエンと多くとも 70 重量部の天然ゴムとからなることを特徴とする請求項 1 記載の空気入りタイヤ。

【請求項 5】 前記シリカ配合量とシス-1, 4-ポリブタジエン配合量が下記の式を満足する量で用いられることを特徴とする請求項 3 記載の空気入りタイヤ。

【数 1】 B (配合量 - 30) (重量部) $\leq 1.5 \times S$ 配合量 (重量部)

(式中、 B 及び S は各々シス-1, 4-ポリブタジエン及びシリカを表し、 B 重量部はジエン系ゴム 100 重量部中の量、 S 重量部はジエン系ゴム 100 重量部に対する量を表す。)

【請求項 6】 前記シリカ配合量がジエン系ゴム 100 重量部に対して、15 ~ 60 重量部であることを特徴とする請求項 1 記載の空気入りタイヤ。

【請求項 7】 前記ジエン系ゴムがジエン系ゴム 100 重量部中に、30 重量部以上のシス-1, 4-ポリブタジエンを含み、かつ前記シリカ配合量がジエン系ゴム 100 重量部に対して、15 ~ 60 重量部であることを特徴とする請求項 1 記載の空気入りタイヤ。

【請求項 8】 前記ゴム組成物がシランカップリング剤を含み、該シランカップリング剤の配合量が前記シリカに対して、3 ~ 20 重量% であることを特徴とする請求項 1 記載の空気入りタイヤ。

【請求項 9】 前記ゴム組成物がチアゾール系、スルファンアミド系の少なくとも 1 種を含む加硫促進剤と硫黄を含む加硫剤とを含有し、ジエン系ゴム 100 重量部に対して、該加硫促進剤の総配合量が 0.6 ~ 6.0 重量部であり、該加硫剤の配合量が 0.5 ~ 3.0 重量部であることを特徴とする請求項 1 記載の空気入りタイヤ。

【請求項 10】 前記加硫促進剤の総配合量と加硫剤の配合量が下記の式を満足する量で用いられることを特

徴とする請求項 9 記載の空気入りタイヤ。

【数 2】 $1.2 \leq$ 加硫促進剤の総配合量 (重量部) / 加硫剤の配合量 (重量部) ≤ 4

(式中、重量部はジエン系ゴム 100 重量部に対する量を表す。)

【請求項 11】 前記ゴム組成物が $105 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の窒素吸着比表面積 (N₂ SA) と $110 \text{ m}^1 / 100 \text{ g}$ 以上のジブチルテレフタレート吸収量 (DBP) を有するカーボンブラックを、ジエン系ゴム 100 重量部に対して、5 ~ 50 重量部含むことを特徴とする請求項 1 記載の空気入りタイヤ。

【請求項 12】 前記カーボンブラック配合量とシリカ配合量の和がジエン系ゴム 100 重量部に対して、80 重量部以下であり、かつカーボンブラック配合量とシリカ配合量の重量比が $1 : 0.5 \sim 1 : 1.5$ であることを特徴とする請求項 11 記載の空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、空気入りタイヤ、さらには詳しくは発熱耐久性及び耐摩耗性が十分実用に耐えるとともに、冰雪路面及び湿潤路面の双方で、駆動性能、制動性能及び操縦性能が著しく改善された空気入りタイヤに関する。

【0002】

【従来の技術】 スパイクタイヤの規制に伴い、冰雪路面上を走行する際の駆動性能、制動性能及び操縦性能（以下、単に「冰雪性能」という）と湿潤路面上を走行する際の駆動性能、制動性能及び操縦性能（以下単に「耐ウェットスキッド性能」という）とを同時に満足するスタッドレスタイヤが強く要請され、タイヤトレッドのバターンやトレッドゴム部材等に着目して、多く検討がなされている。

【0003】 タイヤトレッドゴム部材により冰雪性能を向上した、優れたタイヤの例としてはトレッドゴムに発泡ゴム層を設け、これに、天然ゴム/ポリブタジエンゴム、カーボンブラックを主として配合したゴム組成物を使用したいわゆる発泡タイヤ（特開昭 62-283001 号）が知られている。この発泡タイヤは優れた冰雪性能を有するとともに、このタイヤを製造するために加硫時ににおける加硫反応と発泡反応のコントロールという技術的難題をクリアした優れた技術である。

【0004】 この発泡タイヤにおいて、冰雪路面での低温域での硬化を防ぐことを目的として、ポリブタジエンゴムの配合量を多くしたいけれども、ポリブタジエンゴムは耐ウェットスキッド性能にてやや劣るという特性を有するため、日本の冬においてしばしば見られるように同一路面で冰雪部分と湿潤部分とが混在する場合には、サイドの配置の仕方等によって耐ウェットスキッド性能を補う手段を講ずる必要がある。発明者等はこの点を鑑みて、発泡ゴム層自体の改良によって、より高水準

での氷雪性能と耐ウェットキッド性能の両立を図るべく検討を重ねて、本発明に至ったものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は発熱耐久性及び耐摩耗性を損なうことなく、氷雪性能及び耐ウェットキッド性能に優れた空気入りタイヤを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らはタイヤトレッドの発泡ゴム層の固相ゴム部におけるゴム組成物（以下、単に「ゴム組成物」という）としてポリマー、充填剤、加硫促進剤等の配合剤、これらの配合組成等に着目し、さらに発泡反応と加硫反応のコントロールを勘案して鋭意検討を重ねた結果、以下に詳述するように、発泡ゴム層のゴム組成物として、適量のシリカ及びガラス転移温度の低いジエン系ゴムを用い、またカーボンブラック、シランカップリング剤、加硫促進剤／加硫剤等を適宜、適量用いて、発泡反応と加硫反応の競争反応をコントロールし、所定の発泡率及び所定の平均気泡径を有する独立気泡を含有する発泡ゴム層となし、これを空気入りタイヤのトレッドに適用するによって、前記の問題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

(1) 本発明の空気入りタイヤは、タイヤトレッドの少なくとも路面と実質接する面に、独立気泡を含有する発泡ゴム層を設けた空気入りタイヤであって、該発泡ゴム層が $1 \sim 120 \mu\text{m}$ の平均気泡径の独立気泡と $1 \sim 100\%$ の発泡率を有し、かつ、発泡ゴム層の固相ゴム部が少なくともジエン系ゴムとシリカの両者を配合してなるゴム組成物を有し、該シリカの配合量がジエン系ゴム100重量部に対して、 $10 \sim 80$ 重量部であることを特徴とする。

(2) 本発明空気入りタイヤは、前項(1)において、前記発泡ゴム層が $10 \sim 120 \mu\text{m}$ の平均気泡径の独立気泡と $2 \sim 50\%$ の発泡率を有することを特徴とする。

(3) 本発明の空気入りタイヤは、前項(1)において、前記ジエン系ゴムがジエン系ゴム100重量部中に、 30 重量部以上のシス-1, 4-ポリブタジエンを含むことを特徴とする。

(4) 本発明の空気入りタイヤは、前項1において、前記ジエン系ゴムがジエン系ゴム100重量部中の少なくとも 30 重量部のシス-1, 4-ポリブタジエンと多くとも 70 重量部の天然ゴムとからなることを特徴とする。

(5) 本発明の空気入りタイヤは、前項(3)において、前記シリカ配合量とシス-1, 4-ポリブタジエン配合量が下記の式を満足する量で用いられることを特徴とする。

【0007】

【数3】 (B配合量 - 30) (重量部) $\leq 1.5 \times S$ 配

合量（重量部）

(式中、B及びSは各々シス-1, 4-ポリブタジエン及びシリカを表し、B重量部はジエン系ゴム100重量部中の量、S重量部はジエン系ゴム100重量部に対する量を表す。)

(6) 本発明の空気入りタイヤは、前項(1)において、前記シリカ配合量がジエン系ゴム100重量部に対して、 $15 \sim 60$ 重量部であることを特徴とする。

(7) 本発明の空気入りタイヤは、前項(1)において、前記ジエン系ゴムがジエン系ゴム100重量部中に、 30 重量部以上のシス-1, 4-ポリブタジエンを含み、かつ前記シリカ配合量がジエン系ゴム100重量部に対して、 $15 \sim 60$ 重量部であることを特徴とする。

(8) 本発明の空気入りタイヤは、前項(1)において、前記ゴム組成物がシランカップリング剤を含み、該シランカップリング剤の配合量が前記シリカに対して、 $3 \sim 20$ 重量%であることを特徴とする。

(9) 本発明の空気入りタイヤは、前項(1)において、前記ゴム組成物がチアゾール系、スルフェンアミド系の少なくとも1種を含む加硫促進剤と硫黄を含む加硫剤とを含有し、ジエン系ゴム100重量部に対して、該加硫促進剤の総配合量が $0.6 \sim 6.0$ 重量部であり、該加硫剤の配合量が $0.5 \sim 3.0$ 重量部であることを特徴とする。

(10) 本発明の空気入りタイヤは、前項(9)において、前記加硫促進剤の総配合量と加硫剤の配合量が下記の式を満足する量で用いられることを特徴とする。

【0008】

【数4】 $1.2 \leq$ 加硫促進剤の総配合量(重量部) / 加硫剤の配合量(重量部) ≤ 4

(式中、重量部はジエン系ゴム100重量部に対する量を表す。)

(11) 本発明の空気入りタイヤは、前項(1)において、前記ゴム組成物が $105 \text{m}^2 / \text{g}$ 以上の窒素吸着比表面積(N: S A)と $110 \text{m}^1 / 100 \text{g}$ 以上のジブチルテレフタレート吸収量(DBP)を有するカーボンブラックを、ジエン系ゴム100重量部に対して、 $5 \sim 50$ 重量部含むことを特徴とする。

(12) 本発明の空気入りタイヤは、前項(11)において、前記カーボンブラック配合量とシリカ配合量の和がジエン系ゴム100重量部に対して、 80 重量部以下であり、かつカーボンブラック配合量とシリカ配合量の重量比が $1 : 0.5 \sim 1 : 1.5$ であることを特徴とする。

【0009】

【作用】発泡ゴム層は、トレッドの全体積の少なくとも 10% 以上であることが、望ましく、好ましくは $10 \sim 70\%$ 、更に好ましくは $40 \sim 60\%$ である。発泡ゴム層をトレッドの全体積の少なくとも 10% 以上としたの

は、10%未満では氷雪性能等の改善効果が少ないためである。また、トレッド全体が発泡ゴム層（発泡ゴム層100%）からなってもよい。

【0010】発泡ゴム層は固相ゴム部（無発泡ゴム部）と、固相ゴム部中に形成される空洞（独立気泡）即ち気泡部とから構成されている。

【0011】外側トレッド層が発泡ゴム層からなり、タイヤの半径方向内側のトレッド層（以下、単に、「内側トレッド層」という。）が固相ゴム部のみからなるトレッドの場合には、内側トレッド層の固相ゴム部の硬度がJIS硬度で50度以上であることが好ましく、更に好ましくは50～70度であり、かつ、外側トレッド層の発泡ゴムの硬度より大きいことが望ましい。

【0012】更に、トレッドの路面に接する外側トレッド層の一部にのみに発泡ゴム層を用いてもよい。

$$Vs = \{ (\rho_s - \rho_a) / (\rho_s - \rho_f) - 1 \} \times 100 (\%) \dots (1)$$

（式中、 ρ_s は発泡ゴムの密度（g/cm³）、 ρ_a は発泡ゴムの固相ゴム部の密度（g/cm³）、 ρ_f は発泡ゴムの気泡内のガス部の密度（g/cm³）である。）

ところで、気泡内のガス部の密度 ρ_a は極めて小さく、

$$Vs = (\rho_s / \rho_a - 1) \times 100 (\%) \dots (2)$$

とほぼ同等となる。

【0017】発泡率Vsは1～100%の範囲が望ましく、好ましくは2～50%である。発泡率Vsを1～100%としたのは、1%未満では、氷雪性能等の改善効果が出ず、また、100%を越えると耐摩耗性能が低下し、更に、発泡ゴムの歪み復元力が低下し、所謂、耐へたり性が低下することに加え、製造時に安定した形状を得ることが困難であるからである。

【0018】また、路面と接する外側トレッド層と内側トレッド層とからなるトレッドにおいて、外側トレッド層に発泡ゴム層を適用する場合には、発泡率Vsは2～50%の範囲が望ましい。

【0019】本発明に係る空気入りタイヤのトレッドに用いる発泡ゴムは、発泡剤を用いて通常のタイヤ製造方法にしたがって加熱加圧する際に形成される。

【0020】発泡剤の例としては、アゾ化合物例えば、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、ニトロソ化合物例えば、ジニトロソベンタメチレンテトラミン、スルホニルヒドラジド化合物例えば、ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド、その他芳香族スルホニルヒドラジド、これらの誘導体、p-p'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）等が含まれ、中でも発泡径制御の点からジニトロソベンタメチレンテトラミンが好適である。

【0021】本発明におけるトレッド発泡ゴム層のゴム組成物に用いられるゴム成分としては-60°C以下のガラス転移温度を有するジエン系ゴムが望ましい。このガラス転移温度とするのはトレッドが低温域において十

【0013】発泡ゴムの独立気泡の平均気泡径は1～120μmが望ましく、好ましくは10～120μmである。発泡ゴムの独立気泡の平均気泡径を1～120μmとしには、1μm未満では低温時の発泡ゴムの柔軟性或いはトレッドと路面間の水膜排除効果等が得られず、また120μmを越えると耐摩耗性能が低下し、更に、発泡ゴムの歪み復元力が低下し、所謂、耐へたり性が悪化したり、製造時においてもパーマネントセット性の低下により安定した形状を得ることが困難であるからである。

【0014】上述した発泡率Vsは、下記の式で表される。

【0015】

【数5】

$$Vs = (\rho_s / \rho_a - 1) \times 100 (\%) \dots (2)$$

ほぼ零に近く、かつ固相ゴム部の密度 ρ_s に対して極めて小さいので、式（1）は、下記の式

【0016】

【数6】

分なゴム弾性を維持し、十分な氷雪性能を得るためにある。ジエン系ゴムとしては天然ゴム、シス-1, 4-ポリイソブレン、シス-1, 4-ポリブタジエン等が含まれ、これらを単独又は2種以上の混合物で用いられる。この中で、特にガラス転移温度が低く、氷雪性能の効果が大きい点でシス-1, 4-ポリブタジエンが好適に使用され、特にシス含有率が90%以上のポリブタジエンが好ましい。シス-1, 4-ポリブタジエンはジエン系ゴム100重量部中に30重量部以上、好ましくは50重量部以上の量で用いられる。30重量部未満では氷雪路面でのゴムの硬度が上がり、氷雪性能が不十分となる。

【0022】また、ジエン系ゴムとしてはシス-1, 4-ポリブタジエンと天然ゴムのブレンド物も好ましく用いられ、この場合のブレンド割合はジエン系ゴム100重量部中に少なくともシス-1, 4-ポリブタジエン30重量部と多くとも天然ゴム70重量部、好ましくは少なくともシス-1, 4-ポリブタジエン50重量部と多くとも天然ゴム50重量部が用いられる。また、ジエン系ゴムとしてはブレンド用にSBRを用いることができるが、SBRの配合量はジエン系ゴム100重量部中に20重量部以下が好ましい。これはSBRのガラス転移温度が高いため、SBRを多量に用いると、高い耐ウエットスキッド性能を示すが氷雪路面での低温域ではゴムが硬化してしまい、十分な氷雪性能が得られないからである。

【0023】トレッド発泡層のゴム組成物に用いられるシリカとしては入手可能なものはすべて用いられ、特に

制限されないが、乾式法シリカ（無水ケイ酸）、湿式法シリカ（含水ケイ酸）が含まれ、湿式法シリカが好ましい。用いられるシリカは窒素吸着比表面積（N: S A）が $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。湿式法シリカの好適例としては、日本シリカ（株）製N i p s i 1 A Q（商品名）及び同様物等が挙げられる。シリカの配合量はジエン系ゴム100重量部に対し、10~80重量部であり、所望の性能を一層向上させる点から、15~60重量部が好ましい。シリカが10重量部未満では耐ウエットスキッド性能が十分でなく、シリカ80重量部を越えるとゴムの硬度が上がり、つまりゴム弾性が低下し、また安定した発泡も得難いなどの理由から冰雪性能が低下する。この発泡について、付言すれば、安定した発泡は発泡反応と加硫反応の競争反応をコントロールすることにより、得られる。発泡反応と加硫反応の各速度にそれが生じると所望の平均気泡径も発泡率も得難い。シリカは本来加硫速度を低下する傾向のあることが知られている。このため、発泡タイヤにあって、シリカの使用は、通常考えにくいことであるが、本発明ではシリカの配合を所定量とし、さらに後述の加硫促進剤の增量と併せて、加硫速度をコントロールすることにより、目的が達成された。

【0024】つまり、ガラス転移温度の低いジエン系ゴムを用いることにより起こる、冰雪性能を向上するが耐ウエットスキッド性が十分でないという二律背反性を、このようなシリカの用い方によって、これが解決されたと言える。

【0025】また、シリカとジエン系ゴムの配合の好ましい例として、シリカ配合量をジエン系ゴム100重量部に対し、10~80重量部、シス-1、4-ポリブタジエン配合量をジエン系ゴム100重量部中、30~100重量部の範囲で各々用いる場合、シリカ配合量とシス-1、4-ポリブタジエン配合量は下記の式を満足する量で使用される。

【0026】

【数7】 B (配合量 - 30) (重量部) $\leq 1.5 \times S$ 配合量 (重量部)

(式中、 B 及び S は各々シス-1、4-ポリブタジエン及びシリカを表し、 B 重量部はジエン系ゴム100重量部中の量、 S 重量部はジエン系100重量部に対する量を表す。) この式におけるシス-1、4-ポリブタジエン配合量とシリカの配合量の関係は図1の斜線部分の範囲で表される。この式及び図1は、例えば B を30重量部配合するとき、 S は10~80重量部を、 B を100重量部配合するとき、 S は約46.7~80重量部を用いることができるこを表している。

【0027】本発明のトレッド発泡層のゴム組成物においては、ジエン系ゴム100重量部中に、30重量部以上のシス-1、4-ポリブタジエンと、ジエン系ゴム100重量部に対して、15~60重量部のシリカとを配

合することが効果を一層増大させる上で好ましい。

【0028】本発明のトレッド発泡層のゴム組成物にシランカッピング剤を用いることができる。シランカッピング剤を例示すると次の通りである。

【0029】ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-トリメトキシリルエチル)テトラスルフィド、3-メルカブトプロ

10 ピルトリメトキシシラン、3-メルカブトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカブトエチルトリメトキシシラン、2-メルカブトエチルトリエトキシシラン、3-ニトロプロピルトリメトキシシラン、3-ニトロプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、2-クロロエチルトリメトキシシラン、2-クロロエチルトリエトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリエトキシシリルエチル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィドなどが好ましい。

【0030】また、ビス(3-ジエトキシメチルシリルプロピル)テトラスルフィド、3-メルカブトプロピルジメトキシメチルシラン、3-ニトロプロピルジメトキシメチルシラン、3-クロロプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシリルプロピル-N, N-ジメチオカルバモイルテトラスルフィド、ジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド等も挙げることができる。

【0031】シランカッピング剤の配合量はシリカに対し、3~20重量%、好ましくは5~15重量%である。シランカッピング剤の配合量が3重量%未満ではカッピング効果が小さいためゴムの強度が低く、耐摩耗性も劣り、20重量%を越えるとゴムの強度向上も見られず、コストアップの点からも好ましくない。

【0032】本発明のトレッド発泡層のゴム組成物に配合される加硫促進剤は硫黄等の加硫剤と共に用いられ、前述したように、シリカ配合による加硫速度の低下を改善し、加硫反応と発泡反応の競争反応をコントロールし、安定した発泡を得る役割を果たす意味からも重要である。加硫促進剤としては、通常知られているものが用

いられるがチアゾール系例えはメルカブトベンゾチアゾール (M B T) 、ジベンゾチアジルジスルフィド (M B T S) 、2-メルカブトベンゾチアゾールの亜鉛塩 (Z n M B T) 、スルフエンアミド系例えはN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフエンアミド (C B S) 、N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフエンアミド (B B S) 、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフエンアミド (O B S) 、N, N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフエンアミド (D P B S) 、グアニジン系例えはジフェニルグアニジン (D P G) 、ジオルトトリルグアニジン (D O T G) 、アルデヒド・アンモニア系、アルデヒド・アミン系、チオウレア系、チウラム系、ジチオカルバミン酸塩系、キサントゲン酸塩系等を挙げることができ、これらを単独で、又は2種以上混合して用いられる。中でもチアゾール系、スルフエンアミド系の少なくとも1種を用いることが好ましい。加硫促進剤の総配合量はジエン系ゴム100重量部に対して、0.6~6.0重量部、好ましくは1.2~3.5重量部である。0.6重量部未満では加硫速度の点で、6.0重量部を越えると破壊強度の点で好ましくない。

【0033】加硫剤としては硫黄が用いられ、その配合量はジエン系ゴム100重量部に対して、0.5~3.0重量部である。0.5重量部未満では必要な弾性率を得るのが難しく、3.0重量部を越えると熟老化の点で好ましくない。加硫促進剤の総配合量と加硫剤の配合量は下記の式を満足する量で用いられることが好ましい。

【0034】

【数8】 $1.2 \leq \text{加硫促進剤の総配合量 (重量部)} / \text{加硫剤の配合量 (重量部)} \leq 4$

(式中、重量部はジエン系ゴム100重量部に対する量を表す。)

この比が1.2未満では冰雪性能に好適な微細発泡ができない。この比が4.0を越えるとゴムの強度が低く、耐摩耗性が劣る。

【0035】本発明のトレッド発泡層のゴム組成物に充填剤として、シリカと共にカーボンブラックが用いられる。このカーボンブラックとしては空素吸着比表面積 (N₂SA) が $105 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上を有し、ジブチルテレフタレート吸収量 (D B P) が $110 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 以上を有するものが好適に使用される。カーボンブラックの具体例を挙げればS A F、I S A F-H M、I S A F-L M、I S A F-H S等が含まれる。カーボンブラックの配合量はジエン系ゴム100重量部に対して5~50重量部、好ましくは5~30重量部である。カーボンブラックの配合量が5重量部未満ではゴムの強度が低く、耐摩耗性も劣る。50重量部を越えるとゴムの硬度が上がり、冰雪性能が十分でない。カーボンブラック配合量とシリカ配合量の関係はその配合量の和がジエン系ゴム100重量部に対して、80重量部以下であり、か

つカーボンブラック配合量とシリカ配合量の重量比を $1:0.5 \sim 1:1.5$ 好ましくは、さらに $1:0.5 \sim 1:7$ とすることが望ましい。このようにするのはカーボンブラック配合量が少ないと発泡層の破壊強度が低下し、逆に多いと耐ウェットキッド性能が低下するためである。

【0036】本発明のトレッド発泡層のゴム組成物にはこれら以外に通常使用されている老化防止剤、亜鉛華、ステアリン酸、軟化剤等の配合剤を配合することができ、必要に応じて炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ガラス繊維、水酸化アルミニウム、クレー、ウィスカーナなどの充填剤を添加することもできる。

【0037】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明の主旨を越えない限り、本実施例に限定されるものではない。

【0038】なお、発泡ゴムの性質及びタイヤ性能の試験は下記の方法で行った。

【試験法】

20 (1) 平均気泡径及び発泡率V_s

平均気泡径は試験タイヤのトレッドの発泡ゴム層からブロック状の試料を切り出し、その試料断面の写真を倍率100~400の光学顕微鏡で撮影し、200個以上の独立気泡の気泡径を測定し、算術平均値として表した。また、発泡率V_sは上記ブロック状の試料の密度ρ_s (g / cm^3) を測定し、一方無発泡ゴム (固相ゴム) の密度ρ₀ を測定し、前記の式 (2) を用いて求めた。

(2) J I S 硬度

30 通常のトレッドゴムと同様に所定の試験試料を作成し、通常のJ I S 硬度 (J I S 規格K 6301) に準じて0℃にて測定した。

(3) 氷雪性能

氷雪性能はその指標として、氷上制動性能で表す。各試験タイヤ4本を排気量1500ccの乗用車に装着し、氷の温度-2℃の氷上で制動性能を測定した。シリカを用いない発泡タイヤ (比較例1) の場合を100として指數表示した (I C E μ指數)。数値が大きい程、制動性能が良好であることを示す。

40 (4) 耐ウェットスキッド性能

水深3mmの湿润コンクリート路面において、80Km/hの速度から急制動し、車輪がロックされてから停止するまでの距離を測定し、下記式によって試験タイヤの耐ウェットスキッド性能を評価した。シリカを用いない発泡タイヤ (比較例1) の場合を100として指數表示した (W E T μ指數)。数値が大きい程、制動性能が良好であることを示す。

【0039】

【数9】 (コントロールタイヤの停止距離/テストタイヤの停止距離) × 100

下記に述べる実施例及び比較例はいずれも表1及び表2に示す配合に従って得られる配合ゴムをトレッドに用いて発泡タイヤを作成し、トレッド発泡層のゴム物性並びにタイヤ性能の測定を行ない、その結果を表1及び表2に示した。なお、表中に記載していないがいずれの発泡層も、その独立気泡の平均気泡径は30~70μmであった。

【0040】【実施例1~3】実施例1~3のゴム組成物は天然ゴムとシス-1,4-ポリブタジエンを100/0, 70/30, 40/60に変量し、シリカ20重量部とカーボンブラック25重量部及び、シランカップリング剤をシリカの10重量%用い、シリカ配合量に応じて加硫促進剤を増量し、加硫促進剤/硫黄の重量比を所定の値(実施例1~3では1, 2)とする等を主たる

構成成分としている。

【0041】【実施例4~12】実施例4~6、実施例7~8、及び実施例10~12のゴム組成物は各々シリカ配合量を40重量部、60重量部及び80重量部用いているがこれ以外は上述の実施例1~3記載に準じている。

【0042】【比較例1~6】比較例1~3はシリカ及びシランカップリング剤を添加せず、加硫促進剤配合量及び加硫促進剤/硫黄の重量比を減じていること、また比較例4~6はシリカ配合量を100重量部としていること、これ以外は上述の実施例1~3の記載に準じている。

【0043】

【表1】

		比較例			実施例					
		1	2	3	1	2	3	4	5	6
配合重量部	天然ゴム ¹⁾	100	70	40	100	70	40	100	70	40
	ポリブタジエンゴム ²⁾	0	30	60	0	30	60	0	30	60
	カーボンブラック ³⁾	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	シリカ ⁴⁾	0	0	0	20	20	20	40	40	40
	シランカップリング剤 ⁵⁾	0	0	0	2.0	2.0	2.0	4.0	4.0	4.0
	アロマティックオイル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	老化防止剤(IPPD) ⁶⁾	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	亜鉛華	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	加硫促進剤MBTS ⁷⁾	0.2	0.2	0.2	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
発泡ゴム物性	加硫促進剤CBS ⁸⁾	0.5	0.5	0.5	1.2	1.2	1.2	1.5	1.5	1.5
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	発泡剤DNPT ⁹⁾	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	発泡率(%)	21.2	19.5	19.2	18.0	20.4	20.2	20.2	21.3	21.5
外性性能	JIS硬度(0°C)	45	41	37	50	46	42	55	51	47
	ICEμ指数	100	112	120	102	112	123	98	112	118
	WETμ指数	100	92	86	106	99	94	115	106	102

1) SMR #1

2) シス-1,4-ポリブタジエン、UBE POL BR150L(商品名)(宇部興産製)

3) SAF 4) Nip sil AQ(商品名)(日本シリカ製)

5) Si 69(商品名)(デグッサ製)

6) N-イソブロピル-N'-フェニル-ローフェニレンジアミン

7) ジベンゾチアジルジスルフィド

8) N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド

9) ジニトロソベンタメチレンテトラミン

		実施例						比較例		
		7	8	9	10	11	12	4	5	6
配合 (重量部)	天然ゴム ¹⁾	100	70	40	100	70	40	100	70	40
	ポリブタジエンゴム ¹⁾	0	30	60	0	30	60	0	30	60
	カーボンブラック ²⁾	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	シリカ ³⁾	60	60	60	80	80	80	100	100	100
	シランカップリング剤 ⁴⁾	6.0	6.0	6.0	8.0	8.0	8.0	10.0	10.0	10.0
	アロマティックオイル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	老化防止剤 (IPPD) ⁵⁾	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	亜鉛華	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	加硫促進剤MBTS ⁶⁾	0.8	0.8	0.8	1.0	1.0	1.0	1.2	1.2	1.2
	加硫促進剤CBS ⁷⁾	2.0	2.0	2.0	2.5	2.5	2.5	3.0	3.0	3.0
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	発泡剤DNPT ⁸⁾	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
発泡ゴム物性	発泡率 (%)	20.6	19.9	19.5	20.1	19.3	18.7	19.6	18.8	18.2
	J I S 硬度 (0°C)	61	56	50	64	62	58	67	65	62
タイヤ性能	ICE μ指數	95	108	113	85	98	101	80	86	92
	WET μ指數	120	112	108	120	112	110	118	112	108

1) SMR # 1

2) シス-1, 4-ポリブタジエン、UBE POL BR 150 L (商品名) (宇部興産製)

3) SAF 4) Nip sil AQ (商品名) (日本シリカ製)

5) Si 6 9 (商品名) (デグッサ製)

6) N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン

7) ジベンゾチアジルジスルフィド

8) N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド

9) ジニトロソベンタメチレンテトラミン

表 1 及び表 2 の結果に示されるように、本発明の空気入りタイヤは発泡タイヤであっても十分な硬度を有し、氷雪性能と耐ウエットスキッド性能が改良され、また両性能のバランスも良好であるという優れた効果を有することがわかる。

【0045】これは実施例と比較例を比較すれば、その効果が一層明確になる。例えば、シリカ添加による効果 (実施例 1 ~ 12 と比較例 1 ~ 3) 、シリカ量限定による効果 (実施例 1 ~ 12 と比較例 4 ~ 6) 等を見れば明らかである。

【0046】また、ジエン系ゴムとしてシス-1, 4-ポリブタジエンを 30 重量部以上、及びシリカ配合量を 15 ~ 60 重量部等を使用することによって、効果が一層増大することも示されている。

【0047】なお、表 1、表 2 には記載されていないが、実施例は比較例 1 と発熱耐久性試験及び耐摩耗性試験においても同等以上であった。

【0048】また、シリカを発泡タイヤに配合した本発明の実施例においては、新品時におけるトレッドの表面を覆う無発泡ゴムの薄膜層を薄くできることが明らかとなった。従来の発泡タイヤにおいては、前記薄膜層が約 0.1 mm 程度の厚みでトレッド表面を覆うために、若干の慣らし走行をした後に発泡ゴム層が露出するのであるが、これに対して本発明の実施例においては、前記薄膜層を薄くできるため、より早期から発泡ゴム層の氷雪性能をいかすことができるわけである。

【0049】試験に供したタイヤのトレッド (これらのタイヤは多数のブロックを有するパターンを有していたので、このブロック片の中心部) をタイヤ径方向に切断して、倍率 100 倍の光学顕微鏡で観察し、トレッド表面から発泡が露出するまでの距離を平均したところ、比較例 2 で 0.098 mm であったのに対して、実施例 2 で 0.054 mm、実施例 5 で 0.042 mm であり、50 実施例がより早期から氷雪性能を発揮することができ

る。

【0050】

【発明の効果】本発明の空気入りタイヤは上記構成としたので、発熱耐久性及び耐摩耗性を損なうことなく、氷雪性能及び耐ウェットスキッド性能を改良するという、

優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1はシス-1,4-ポリブタジエンとシリカの配合量の関係を示す図である。

【図1】

